

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128837  
(43)Date of publication of application : 08.05.2003

---

(51)Int.CI. C08K 9/04  
C08L101/00

---

(21)Application number : 2001-325035 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP  
(22)Date of filing : 23.10.2001 (72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

---

## (54) FUNCTIONALITY IMPARTING AGENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a functionality imparting agent capable of imparting excellent functional properties to various base materials such as a polymer.

SOLUTION: The functionality imparting agent comprises fine particles having an average particle size of from 1 nm to less than 1,000 nm, the surface of the particles being coated with one or more compounds selected from a silicon-containing compounds, a compound containing an aromatic group and a polymer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-128837  
(P2003-128837A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 K 9/04  
C 08 L 101/00

識別記号  
ZEC

F I  
C 08 K 9/04  
C 08 L 101/00

テ-マコ-ト\*(参考)  
ZEC 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-325035(P2001-325035)

(22) 出願日 平成13年10月23日(2001.10.23)

(71) 出願人 000000033  
旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72) 発明者 西原 一  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成株式会社内  
(74) 代理人 100108693  
弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性付与剤

(57) 【要約】

【課題】 重合体等の各種基材に卓越した機能特性を付与することが可能な機能性付与剤を提供すること。

【解決手段】 硅素含有化合物、芳香族基を含有する化合物、重合体から選ばれる1種以上の化合物で表面被覆された、平均粒子径が1nm以上で1000nm未満の微粒子からなることを特徴とする機能性付与剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硅素含有化合物、芳香族基を含有する化合物、重合体から選ばれる1種以上の化合物で表面被覆された、平均粒子径が1nm以上で1000nm未満である微粒子からなることを特徴とする機能性付与剤。

【請求項2】 上記微粒子が、無機系化合物からなることを特徴とする請求項1に記載の機能性付与剤。

【請求項3】 上記芳香族基を含有する化合物が、芳香族基を含有したポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の機能性付与剤。

【請求項4】 上記無機系化合物が、金属酸化物であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の機能性付与剤。

【請求項5】 上記金属酸化物が、酸化珪素及び／または酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項4に記載の機能性付与剤。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の機能性付与剤以外の機能性付与剤を担持した請求項1～5のいずれかに記載の機能性付与剤。

【請求項7】 (A) 請求項1～6のいずれかに記載の機能付与剤と(B) 重合体からなる重合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機能付与剤に関するものである。更に詳しくは、金属、無機化合物、有機化合物、高分子等の物質に卓越した機能特性の付与を可能にする機能性付与剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂等のプラスチックス、ゴム、金属またはガラスは、優れた材料特性を有しているために、自動車材料、家電材料、OA機器材料、包装材料、建築材料を始めとする多岐の分野で使用されている。しかしながら、最近のユーザーの高度な品質または機能性要求に対して、プラスチックス、ゴム等の重合体の場合は表面硬度等の表面特性、難燃性等の課題があり、また金属の場合には腐食等の問題があり、その解決手段として機能性付与剤の開発が求められている。

【0003】例えば樹脂の機能性改良方法としては、無機系化合物等の改質剤を樹脂に添加することが知られており、それによりある程度特性の改良がなされているが、機械的性質の低下等の問題が新たに生じた。この問題に対しては、シリカとポリジオルガノシロキサンからなる平均粒子径1～1000μmのシリコーンポリマー粉末を含んだ樹脂組成物(米国特許5,391,594号明細書)、熱可塑性樹脂にシリコーン及び無機物との混合物が添加された難燃性樹脂組成物(特開平11-140329号公報)、ポリジオルガノシロキサンゴムとシリカからなる平均粒度が1～1000μmのシリコーンゴム粉末とポリフェニレンエーテルとの樹脂組成

物(特開平5-230362号公報)、ポリフェニレンエーテルと液体ポリジオルガノシロキサンと充填剤とかなる難燃性ポリフェニレンエーテル組成物(特開平5-262977号公報)、ポリフェニレンエーテル、形状異方性フィラー、リン酸エステル系難燃剤、及びポリジオルガノシロキサンとシリカからなるシリコーンポリマー粉末からなる熱可塑性樹脂組成物(特開平10-46025号公報)が開示されている。しかしながら、上記公報において用いられているシリカ等の無機系化合物の粒子径は大きいために難燃性、機械的強度等の機能が十分でなく、実用的使用に耐える卓越した性能を有する機能性付与剤が求められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち卓越した機能性付与を可能にする、特定の表面被覆された微粒子からなる機能性付与剤を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは卓越した機能特性の付与可能な改質剤を鋭意検討した結果、驚くべきことに特定の表面被覆された微粒子が機能性付与効果を飛躍的に向上させることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は、硅素含有化合物、芳香族基を含有する化合物、重合体から選ばれる1種以上の化合物で表面被覆された、平均粒子径が1nm以上で1000nm未満である微粒子からなることを特徴とする機能性付与剤を提供するものである。

## 【0006】

以下、本発明を詳しく説明する。本発明の(A)機能性付与剤は、(B)樹脂、金属、ガラス等に耐傷性、耐光性、耐候性、潤滑性、摺動性、帯電防止性、導電性等の表面特性を改良するための表面改質剤、熱、溶剤、水その他の外的刺激に対する安定性を改良するための安定剤、あるいは塗料に添加して塗膜特性を改良するための塗料改質剤、その他接着性改善剤、粘度制御剤、熱線吸収剤等であり、機能特性を付与するものであれば特に制限されない。その中でも特に表面改質剤と安定剤が有用である本発明の(A)機能性付与剤(以下、単に(A)ということがある。)は、特に(B)重合体、金属、ガラス等の基材(以下、単に(B)ということがある。)に添加することにより、優れた機能を付与することができる。

【0007】ここで、(A)は硅素含有化合物、芳香族基を含有する化合物、重合体から選ばれる1種以上の化合物で表面被覆された、平均粒子径が1nm以上で1000nm未満、好ましくは1～900nm、さらに好ましくは1～700nm、最も好ましくは1～500nm、極めて好ましくは1～100nmである微粒子となるものである。(A)は上記要件を満足することにより、(A)の(B)中の分散性が向上する結果、機械

3

的強度、難燃性、押出安定性等の機能性が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0008】以下に本発明の各成分について詳細に説明する。本発明の(A)の微粒子は、無機系化合物及び/または有機系化合物からなり、本発明の要件の表面処理剤で表面被覆されることと平均粒子径の要件を満足しておれば特に制限されないが、特に無機系化合物からなることが好ましい。上記無機系化合物としては、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化セシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化モリブデン、モリブデン酸カルシウム亜鉛、モリブデン酸亜鉛、リン酸亜鉛、酸化ホルミウム、コバルトブルー( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )等の金属酸化物または $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 等の複合酸化物、鉄、珪素、タンクステン、マンガン、ニッケル、白金等の金属、炭素、グラファイト等の非金属、炭化珪素、炭化ホウ素、炭化ジルコニウム等の炭化金属が挙げられ、中でも金属酸化物が好ましく、特に酸化珪素、酸化アルミニウムが好ましい。

【0009】上記有機系化合物としては、銅フタロシアニン等の金属フタロシアニン、キナクリドン、アントラキノン等の縮合多環化合物、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル等の有機重合体またはそれらの架橋有機重合体が挙げられる。上記無機系化合物の中で、特に好ましい金属酸化物は、液相法または気相法で製造されるが、分散性の点で気相法が好ましく、米国特許5460701号明細書(対応日本特許公開2000-24493号公報)等に開示されている。このような金属酸化物は、例えば米国ナノフェーズテクノロジー社が超微粒子ナノテックとして販売している。また、米国Sherwin-Williams社製のモリブデン酸金属塩も好適に用いることができる。

【0010】上記金属酸化物の中でも特に酸化珪素が極めて好ましい。酸化珪素は合成シリカとも言われ、大別すると、湿式法と乾式法の2通りの合成法がある。前者は、ケイ酸ソーダと鉛酸との反応により合成されるもの、アルコキシランの加水分解によるもの等がある。後者には、ハロゲン化ケイ素の酸水素炎中の高温加水分解により合成されるもの等がある。このような合成シリカは非晶質であることが好ましい。上記の非晶質シリカは、水とアルカリ金属シリケートの混合物に60-90℃で酸を添加することにより製造される。水及び/またはシリケートは別々に加熱してもよいし、同時に混合して加熱してもよい。アルカリ金属シリケートは、メタまたはジシリケートのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩等であり、特に制限されない。また反応媒体として硫酸ナトリウム等の電解質を用いることが好ましい。

【0011】上記合成シリカの中、好ましいもう一つの合成シリカとして、ヒュームドシリカと称される、親水性または疎水性ヒュームドシリカが挙げられ、特に疎水

4

性ヒュームドシリカが好ましい。このようなヒュームドシリカは特開2000-86227号公報に記載の方法により製造され、4塩化珪素と水素、酸素、水を用いて、高温加水分解する乾式法により製造することができる。例えば、揮発性珪素化合物を原料とし、これを可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスと共にバーナーに供給して燃焼させた火炎中で1000~2100℃の高温で加熱分解することにより得られる。原料となる揮発性珪素化合物としては、例えば揮発性のハロゲン化珪素化合物が好ましく、 $\text{SiH}_4, \text{SiCl}_4, \text{CH}_3\text{SiCl}_3, \text{CH}_3\text{SiHCl}_2, \text{HSiCl}_3, (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2, (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}, (\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2, (\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、アルコキシラン類等が挙げられる。また可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスは水を生成させるものが好ましく、水素やメタン、プロパン等が適当であり、酸素含有ガスとして酸素、空気等が用いられる。

【0012】揮発性珪素化合物と混合ガスの量比は、揮発性珪素化合物のモル当量を1モル当量として、酸素及び可燃性ガスである水素を含む混合ガス中の酸素のモル当量2.5~3.5及び水素のモル当量を1.5~3.5の範囲に調整する。尚、ここで酸素と水素についてのモル当量とは、各原料化合物(揮発性珪素化合物)と反応する化学量論的な当量を指している。また、メタン等の炭化水素燃料を用いる場合は、水素換算のモル当量を指す。シリカの平均粒子径を小さくするには、揮発性珪素化合物1モルに対して、水素、酸素を過剰量用いることにより、反応混合物中の固体(シリカ)/気体(酸素、水素)の比を小さくし、これにより固体粒子間の衝突を少なくして溶融による粒子成長を抑制することにより達成することができる。

【0013】上記合成シリカの中、更に好ましいもう一つの合成シリカは、上述の気相法で製造された米国ナノフェーズテクノロジー社が製造した合成シリカである。そして、上記好ましい合成シリカの一つは、米国Hybrid Plastics社が製造しているPolyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS)であり、有機-無機ハイブリッド法により製造されている。(A)の微粒子の表面処理方法としては、特に制限されないが、該微粒子と反応または相互作用可能な官能基を有する表面処理剤を用いることが好ましい。例えば、(A)の微粒子は、珪素含有化合物、芳香族基含有化合物、とりわけ芳香族基と珪素を含有した化合物、重合体から選ばれる1種以上の化合物で表面被覆される。例えば、(A)の微粒子が、最も好ましい合成シリカである場合、シリカのシラノール基と反応可能な官能基を有する重合体またはシランカップリング剤等で該シリカを表面処理し、結合を形成する方法を挙げることができる。

【0014】上記シリカのシラノール基と反応可能な官能基を有する重合体は、後述の(B)に記載された重合体に官能基が結合した重合体であり、重合体自体は特に制限されないが、好ましくは(B)と同一または相容ま

たは相互作用を有する重合体である。上記シリカのシラノール基と反応可能な官能基としては、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、マレイン酸エステル等のエステル基、アミノ基、カルボン酸基、マレイン酸基等が挙げられる。好ましい表面処理剤の一つは、(B)としてスチレン系重合体を用いる場合は、エポキシ変性スチレン系重合体である。

【0015】上記シリカのシラノール基と反応可能なもう一つの表面処理剤として、シランカップリング剤等が挙げられる。例えばジメチルジクロロシラン処理、ヘキサメチルジシラザン処理、オクチルシラン処理、メタクリロキシシラン処理、アミノシラン、ヘキサメチルジシラザン処理、及びジメチルシリコーンオイル処理、ジフェニルジクロロシラン処理、メチルフェニルジクロロシラン処理、ヘキサフェニルジシラザン処理、フェニルアルキルシラン処理、フェニルメタクリロキシシラン処理、フェニルアミノシラン、及びフェニル基含有シリコーンオイル処理したものが好適に用いることができる。中でもジメチルシリコーンオイル処理、メチルフェニルシリコーン処理等のジオルガノシリコーン処理またはジメチルジクロロシラン処理等のジアルキルジハロシラン処理、ジフェニルシリコーンオイル処理、メチルフェニルシリコーン処理等の芳香族基含有オルガノシリコーン処理またはジフェニルジクロロシラン処理、フェニルアルキルジクロロシラン処理等の芳香族基含有ジハロシラン処理が最も好ましい。

【0016】上記表面処理は、例えば、特開平9-310027、同9-59533、同6-87609号公報に記載された方法で行い、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を備えた容器に、シリカを入れ、攪拌しながら各種表面処理剤を添加し、望ましくはスプレーにより散布して均一に混合することにより行なうことができる。上記重合体による表面処理を行う場合は、シリカの存在下にスチレン等の重合性単量体をラジカル開始剤または光増感剤と共に熱処理または光照射してシリカ表面をポリスチレン等の重合体で被覆する。具体的な方法は、Y. Shiraishi, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 39, 2157-2163 (2001); N. Tsubokawa, 同上, vol. 30, 2241-2246 (1992) に開示されている。

【0017】上記米国Hybrid Plastics社が製造しているPOSSには、低分子化合物または重合体で表面被覆された合成シリカを含んでおり、該合成シリカは、例えば、アルコール、フェノール、アミン、クロロシラン、エポキシ、エステル、フルオロアルキル、ハライド、イソシアネート、メタクリレート、アクリレート、シリコン、ニトリル、ノルボルレニル、オレフィン、フオスファン、シラン、チオール等の低分子化合物、或いはポリスチレン等の各種重合体で表面被覆されている。

【0018】本発明の(A)の量は、(B) 100重量部に対して、0.001~200重量部であり、好まし

くは0.01~100重量部、より好ましくは0.1~50重量部、更に好ましくは0.1~20重量部、最も好ましくは1~10重量部である。本発明の(B)は、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂等の重合体または金属、ガラス等の基材であるが、その中でも重合体が好ましく、特に熱可塑性樹脂が最も好ましい。本発明の(B)の中でも最も好ましい基材である熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ芳香族ビニル系、ポリカーボネート系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特にポリ芳香族ビニル系、ポリカーボネート系、ポリフェニレンエーテル系等の芳香族基を含有する熱可塑性重合体が好ましい。

【0019】中でも芳香族ビニル系重合体単独、芳香族ポリカーボネート単独、ポリフェニレンエーテルまたは芳香族ポリカーボネートを主体とする樹脂が極めて好ましく、例えば芳香族ポリカーボネートと芳香族ビニル系重合体からなるブレンド体、または芳香族ポリカーボネート、芳香族ビニル系重合体、及びポリフェニレンエーテルからなるブレンド体が最も好ましい。本発明の

(B)として使用する芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。その製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、2官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。

【0020】該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物としては、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。上記2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0021】本発明の(B)としてのポリスチレン系重合体は、ゴム変性芳香族ビニル系樹脂、ゴム非変性芳香族ビニル系樹脂、芳香族ビニル系熱可塑性エラストマー

から選ばれる一種以上の芳香族ビニル系重合体である。上記ゴム変性芳香族ビニル系樹脂は、芳香族ビニル系樹脂のマトリックス及びその中に分散したゴム粒子よりも、該芳香族ビニル系樹脂は、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び所望ならばこれと共に重合可能なビニル単量体を加えて、単量体（又はその混合物）を公知の塊状重合法、塊状懸濁重合法、溶液重合法、または乳化重合法により、ゴム状重合体にグラフト重合することにより得ることができる。

【0022】このような重合体の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。ここで、上記ゴム状重合体は、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0023】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジェン系ゴム及び上記ジェンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジェン系ゴムが好ましい。上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0024】また、上記ゴム変性芳香族ビニル系樹脂の成分として必要に応じて、芳香族ビニル単量体と共に重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、α-メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共に重合可能なビニル単量体の含量は0～40重量%である。

【0025】上記ゴム変性芳香族ビニル系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95～20重量%、更に好ましくは90～50重量%の範囲にある。この範囲内では、目

的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、上記ゴム状重合体のゴム粒子径は、0.1～5.0μmが好ましく、特に0.2～3.0μmが好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0026】上記ゴム変性芳香族ビニル系樹脂の分子量の尺度である樹脂部分の還元粘度η<sub>sp/c</sub>（0.5g/dl、30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン）は、0.30～0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40～0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度η<sub>sp/c</sub>に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0027】上記ゴム変性芳香族ビニル系樹脂の製造方法としては、特に、ゴム状重合体、単量体（又は単量体混合物）及び重合溶媒よりなる均一な重合原液を攪拌機付き連続多段式塊状重合反応機に供給し、連続的に重合、脱揮する塊状重合法が好ましい。塊状重合法によりゴム変性スチレン重合体を製造する場合、還元粘度η<sub>sp/c</sub>の制御は、重合温度、開始剤種と量、溶剤、及び連鎖移動剤量により行なうことができる。又、単量体混合物を用いる場合、共重合組成の制御は、仕込み単量体組成により行なうことができる。そして、ゴム粒子径の制御は、攪拌回転数で行なうことができる。即ち、小粒子化は回転数を上げ、大粒子化は回転数を下げることにより達成できる。

【0028】本発明の（B）としての芳香族ビニル系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単量体と共にジエン単量体からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単量体部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体である。上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0029】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1,3-ブタジエン、イソブレン等を挙げることができる。そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単量体からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単量体からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)<sub>n</sub>、（但し、nは1～3の整数）、S(BSB)<sub>n</sub>、（但し、nは1～2の整数）のリニアブロック共重合体や、(SB)<sub>nX</sub>（但し、nは3～6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ボリエボキシ化合物等のカップリング剤残基。）で表示さ

れる、B部分を結合中心とする星状（スター）ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアーブロック共重合体が好ましい。

【0030】本発明の（B）としてのポリフェニレンエーテルは、主鎖に芳香環を有し、それらがエーテル結合で結合された単独重合体及び／又は共重合体であり、具体的には、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 875号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許3, 257, 358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$

(0.5g/dl、クロロホルム溶液、30°C測定)は、0.20～0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30～0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、上記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0031】本発明において、必要に応じて本発明の（A）機能性付与剤と共に、（C）その他の機能性付与剤（以下、単に（C）ということがある。）を併用することができる。その際に本発明の（A）機能性付与剤に（C）その他の機能性付与剤を担持することが好ましい。本発明の（A）機能性付与剤を添加して得られた組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるパンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等の一般的な方法を採用することが可能であるが、2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、（A）、（B）及び（C）を均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加して、本発明の組成物を連続的に製造するのにより適している。

【0032】本発明の組成物は、まず本発明の要件の平均粒子径に分散させた（A）を、（B）中で前もって製造した後に、それを用いて溶融押出してもよいし、あるいは（A）、（B）を同時に溶融押出しながら、（A）が同時に本発明の要件の平均粒子径に分散されるように製造してもよく、製造法は特に制限されない。また、特に好ましい溶融押出法としては、原料添加部を基点としてダイ方向に長さLを有し、かつL/Dが5から100

（但しDはバレル直径）である二軸押出機を用いる場合である。二軸押出機は、その先端部からの距離を異にするメインフィード部とサイドフィード部の複数箇所の供給用部を有し、複数の上記供給用部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ3D～10Dであることが好ましい。こうして得られた組成物は任意の成形方法で各種成形品に製造が可能である。射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【0033】本発明において、（A）を各種材料（B）に添加することにより難燃性、分散性、吸油性、安定性等の各種材料に機能を付与することができる。上記

（A）機能付与剤は一種のマスターバッチとして高分子材料等に各種の機能を付与することができる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

##### （1）無機系化合物の平均粒子径

無機系化合物の粒子径は、組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中の500個のゴム状重合体の各粒子を以下の方法で算出する事により得られる。すなわち、各粒子の粒子径は各粒子の面積Sを求め、Sを用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$ を各粒子の粒子径とし、数平均により平均粒子径を算出した。

##### （2）耐傷性

先端が長さ10mm、幅1mmの長方形で、重さが700gのくさびを高さ5cmから成形体に落下させてできた、成形体の傷をレーザー光で走査して傷深さを測定した。数値が大きいほど耐傷つき性が劣ることを示す。

##### （3）熱安定性（熱重量天秤）

島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、5mg試料を窒素気流下、5°C/分で昇温し5重量%減量する温度を熱安定性の指標とした。

##### （4）帯電防止性

帯電させた成形体に、たばこの灰を10cmの高さから該成形体すれすれまで近づけた時の該成形体への灰の付着状況を観察した。

◎：全く灰は付着しない

○：極めてごく少量付着

△：少量付着

×：極めて多量に付着

##### （5）感触

成形体の感触を以下の基準で評価した。

◎：ベタツキが全くない

○：ベタツキが殆どない

△：少しべたつく

×：大いにべたつく

11

【0035】実施例、比較例で用いる各成分は以下のもの用いた。

(イ) 機能性付与剤

特開2000-86227号公報に記載された方法で、4塩化ケイ素の酸水素炎中での高温加水分解により合成し、平均粒子径の異なったシリカを製造した。具体的には、4塩化珪素1.0モル当量、60℃に予熱した酸素と水素との混合ガス（酸素2.69モル当量、水素1.60モル当量）と共にバーナーに供給し、燃焼（1600℃）させて微粒子状のシリカを製造した。平均粒子径の制御は4塩化珪素1.0モル当量に対する酸素と水素のモル当量比を変更することにより行った。

【0036】また、シリカ以外の金属酸化物は、米国特許5460701（対応日本特許公開2000-24493号公報）に開示されている気相法によって製造した。具体的には、直径1/8～3インチ（0.32～7.62cm）の純度99～99.99%のTi、Al、Zr、Y、Fe、Cr、V、Cu、Si、Sn又はZnの各種金属ロッドをアノードとし、2%トリウム化-W電極をカソードとし、このアノード、カソード間に100～750アンペアの範囲のアークの電流を流し、アークを発生させてアノード金属を蒸発させるとともに、カソードの近傍に5～100%窒素及び/又は5～50%水素と組み合わせたアルゴン気体25～100cfhを供給して、カソードを遮蔽するとともにプラズマガス炎（長さ1～4インチ（2.54～10.16cm））を発生させる。このプラズマガス炎には1～200g/時のアノード金属蒸気が注入されるようにし、そしてそのプラズマガス炎に10～1000cfhの酸素を注入し、アノード金属の酸化物を形成させる。その後、空気又は空気の成分（O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>）の急冷気体（1～1000cfm）を添加し、10～100nmの微粒子を生成する。この際、生成される微粒子の粒径はプラズマガス炎に供給される酸素の量及び/又は酸素のプラズマガス炎への供給位置を調節することにより制御することができる。また、酸素に代えて窒素ガスをプラズマガス炎に供給すればアノード金属の窒化物微粒子を生成することができる。

【0037】次いで、各種表面処理剤で表面を被覆した。表面処理方法は例えば、特開平9-310027、同9-59533、同6-87609号公報に記載された方法で行い、例えば、上記シリカを密閉型ヘンシェルミキサーに入れ、容器内を窒素ガスで置換した後に、攪拌しながら各種処理剤をシリカに対して20重量部噴霧混合した。その後、250℃で30分加熱攪拌を続け、室温まで冷却して表面処理シリカを製造した。ジメチルシリコーンで表面被覆する場合には、ポリエーテル変性

12

ジメチルシリコーン（信越化学工業社製、商品名：KF618）を用いた。同様にジメチルジクロロシラン処理、ヘキサメチルジシラザン処理、メタクリロキシシラン処理、ジフェニルジクロロシラン処理、メチルフェニルジクロロシラン処理を行った。また重合体で表面被覆する場合は、重合性单量体を、Y. Shirai, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 39, 2157-2163(2001); N. Tsubokawa, 同上, vol. 30, 2241-2246(1992)に開示されている方法でグラフト重合を行うことにより行った。その他の表面被覆については、米国Hybrid Plastics社が製造しているPolyhedral Oligomeric Silsesquioxane(POSS)を用いた。

【0038】表1～8に上記各種無機化合物を記載した。

(ロ) 重合体

以下のように括弧内に略記した。ビスフェノールA型ポリカーボネート(PC)、ナイロン6(PA6)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、ABS樹脂(ABS)、ステレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体(SEBS)、ステレンーブタジエン共重合体(SB)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレンーオクテン共重合体(EO)、EO-PP架橋体(TPV)但し、上記TPVはEO/PP=50/50(重量比)に有機過酸化物とトリアリルイソシアヌレートを用いて二軸押出機で動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレンである。

(ハ) その他の機能性付与剤

30 (1) ドデシルベンゼンスルфон酸ナトリウム(F1と称する)

(2) 流動パラフィンオイル(F2)

(実施例1～67)、(比較例1～7)

ヘンシェルミキサーで、表1～8記載の組成物を混合し、引き続きバレル中央部に注入口を有した二軸押出機(40mmΦ、L/D=47)を用いて、250℃の温度条件で溶融押出を行った。スクリューとしては注入口の前後に混練部を有した2条スクリューを用いた。尚、実施例60は(C)を(B)に前もって室温で担持して40から(A)と溶融混練した。その他の実施例、比較例では全成分を同時に溶融混練した。但し、表1～8中の(A)～(C)の量の欄の数字は全て重量部である。このようにして得られた組成物からシリンダー設定温度250℃、金型温度80℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。その結果を表1～8に記載した。

【0039】

【表1】

表1

	比較例	実施例				比較例	
		1	1	2	3	4	
(A)	量	0.5				0	
	種類	$\text{SiO}_2$					
	平均粒子径(nm)	0.5	1	10	100	899	1050
	表面被覆	ジメチルシリコーン処理					
(B)	量	100					
	種類	HIPS					
熱安定性:5%重量減温度(°C)		350	405	425	420	410	360
耐傷性:傷深さ(μm)		135	38	25	30	38	140
							153

[0040]

【表2】

【0041】  
【表3】

表2 実施例

		実施例											
(A) 量	種類	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
平均粒子径 (nm)	SiO <sub>2</sub>						0.5						
表面被覆	30												
(A) 量	ジメチルジ ヘキサメチ ルジシア ン処理	メタクリル 酸メチル リコーン処理 =50/50(モル比)											
(B) 量	100												
種類	HIPS												
熱安定性:5%重量減温度(℃)	415	419	408	441	436	410	440	438	405	423	451	440	
耐溶性:標準(μm)	39	42	53	13	15	38	15	14	43	28	13	14	

表3

		実施例									
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
(A) 量	種類	O.5									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
	30										
(B) 量	種類	ジメチルシリコーン処理									
	100										
	HIPS										
熱安定性:5%重量減温度(°C)	420	423	418	422	426	415	422	430	415	421	
耐傷性:傷深さ(μm)	28	25	23	25	29	31	20	20	15	16	

【0042】

【表4】

表4

		実施例									
		27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
(A) 量	種類	O.5									
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	ZnMoO <sub>4</sub>	MgO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub>	CaMoO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnMoO <sub>4</sub>	
	30										
(B) 量	種類	ジメチルシリコーン処理									
	100										
	HIPS										
熱安定性:5%重量減温度(°C)	423	420	424	415	420	423	430	418	425	419	
耐傷性:傷深さ(μm)	25	30	23	20	18	15	19	14	19	20	

【0043】

【表5】

表5

		実施例									
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
(A) 量	種類	O.5									
	SiO <sub>2</sub>										
	30										
(B) 量	種類	ジメチルシリコーン処理									
	100										
	PC	PA6	PET	ABS	SEBS	SB	PPE	PP	EO	TPV	
熱安定性:5%重量減温度(°C)	510	495	525	440	390	385	535	461	500	460	
耐傷性:傷深さ(μm)	29	32	25	18	58	61	13	28	38	48	

【0044】

【表6】

表6

		実施例									
		47	48	49	50	51	52	53	54	55	
(A) 量	種類	O.5									
	SiO <sub>2</sub>										
	30										
(B) 量	種類	ジメチルシリコーン処理									
	100										
	PC/ABS 70/30	PC/HIPS 70/30	PPE/HIPS 50/50	PC/PBT 90/10	PBT	PC/TPV 80/10	PC/SEBS 80/10	PC/PPE 80/20	PA/SEBS 80/20		
熱安定性:5%重量減温度(°C)	483	480	511	500	511	475	490	535	483		
耐傷性:傷深さ(μm)	23	25	20	28	25	39	28	21	38		

【0045】

【表7】

表7

	比較例 4	実施例							比較例 5
		56	57	58	59	60	61	62	
(A)	量	0			0.5				0.5
	種類	-			SiO <sub>2</sub>				SiO <sub>2</sub>
	平均粒子径(nm)	-			50				50
	表面被覆	-			ジメチルシリコーン処理				無
(B)	量				100				100
	種類	HIPS	PC	PPE	ABS	TPV	HIPS	HIPS	
(C)	量	0			0.5				0.5
	種類	-			F1				F1
(A)～(C)の混合方法	-			(A)～(C)を同時混合			まず(C)を(B)に拘持してから(A)と混合		(A)～(C)を同時混合
帯電防止性	x	△	○	○	○	○	○	①	x

【0046】

表8

	比較例 6	実施例						比較例 7
		63	64	65	66	67		
(A)	量	0		0.5				
	種類	-		SiO <sub>2</sub>				
	平均粒子径(nm)	-		50				
	表面被覆	-		ジメチルシリコーン				無
(B)	量			100				
	種類	HIPS	PC	PPE	ABS	TPV	HIPS	
(C)	量			30				
	種類			F2				
感触	x	②	②	②	②	②	②	△

【0047】

【発明の効果】本発明の機能性付与剤は、重合体等の基材に優れた安定性等の機能性を付与することができる。本発明の機能性付与剤を重合体に添加した組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボー

ド、タイプ、E C R、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、F B T高圧ボビン、F B Tケース、I F Tコイルボビン、ジャック、ポリュウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエータークリル、クラスター、スピーカークリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトape等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA001 AC031 AC061 AC071  
AC081 AC091 BB001 BB022  
BB151 BC001 BC022 BC031  
BC051 BC061 BD031 BG041  
BG051 BG062 BN061 BN071  
BN121 BN141 BN151 CF001  
CG001 CG011 CH071 CL001  
CN011 DB016 DE076 DE096  
DE106 DE116 DE136 DE146  
DE186 DJ016 FB082 FB086  
FB092 FB096 FB262 FB266  
FD012 FD016 GG02 GL00  
GN00 G000